

= US 3 949 395

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

2.115.244

(21) N° d'enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.41362

(13)

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

(22)

Date de dépôt .....

18 novembre 1971, à 16 h 37 mn.

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande.....

B.O.P.I. — «Listes» n. 27 du 7-7-1972.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.)

C 22 b 1/00//B 01 d 9/00; C 01 b 25/00.

(71)

Déposant : Société dite : UNITED STATES GYPSUM COMPANY, résidant aux États-Unis  
d'Amérique.

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Plasseraud, Devant, Gutmann, Jacquelin, Lemoine.

(54)

Procédé d'extraction de composés du phosphore.

(72)

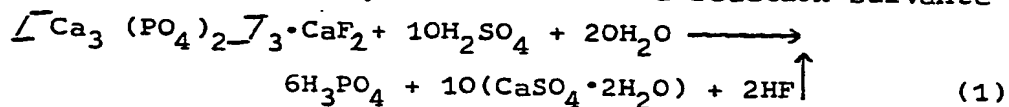
Invention de :

(33) (32) (31)

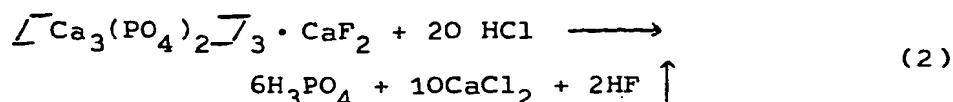
Priorité conventionnelle : Demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le  
18 novembre 1970, n. 90.542 et le 19 octobre 1971, n. 190.511 au nom de Hauge  
Douglas O.

L'obtention de composés du phosphore sous une forme utilisable à partir de matières minérales contenant du phosphore est une industrie déjà ancienne et très importante. Dans la suite de la présente description, les matières minérales contenant du phosphore vont être appelées "roche phosphatée" ou "minerai de phosphates". La roche phosphatée contient des proportions variées de phosphate de calcium (apatite) ou de fluoroapatite. Les impuretés usuelles qu'on trouve dans les gisements industriels sont la silice et des silicates, les oxydes de fer et d'aluminium, le calcaire et divers fluorures.

Les opérations industrielles de traitement de phosphates aux Etats-Unis d'Amérique sont principalement axées sur l'utilisation de roches phosphatées ayant une pureté relativement élevée, c'est-à-dire riches en phosphate de calcium. Les gisements de ce genre se trouvent principalement en Floride dans les régions des basses Appalaches et dans le nord-ouest du pays. Pour recueillir des composés de phosphore à partir d'une roche phosphatée, on dispose de deux catégories principales de procédés. Dans les procédés de la première catégorie, on réduit le phosphore contenu dans la roche à l'état de phosphore élémentaire dans un four électrique et on brûle le phosphore ainsi réduit pour le transformer en pentoxyde de phosphore ou anhydride phosphorique, qu'on fait absorber par l'eau de manière à obtenir de l'acide phosphorique. Les procédés de la seconde catégorie sont les procédés dits par voie humide, dans lesquels on traite la roche phosphatée avec un acide pour libérer de l'acide phosphorique et des précipités. La plupart des procédés par voie humide sont correctement résumés dans le brevet E.U.A. n° 3.494.735, et ce brevet décrit encore un autre procédé, toujours par voie humide. Le procédé par voie humide le plus courant est celui qu'on appelle le procédé à l'acide fort selon Dorr-Oliver et dans lequel intervient la réaction suivante :



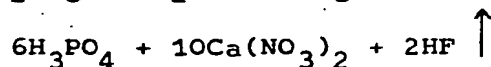
Avec ce procédé, on obtient un acide phosphorique d'une qualité inférieure à celle d'acide "de four". Dans le procédé mis au point par Israeli Mining Industries, on utilise la réaction suivante :



L'extraction d'un liquide par un autre liquide permet d'éliminer l'acide phosphorique. Le procédé de la Dow Chemical, qui fait l'objet du brevet E.U.A. n° 3.072.461, utilise la même réaction que le n° 2 ci-dessus mais, en outre, une distillation fractionnée pour isoler l'acide phosphorique. Le procédé de St. Paul Ammonia Co. se déroule essentiellement comme suit :



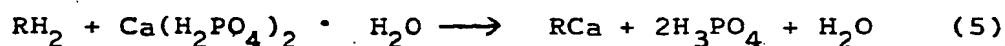
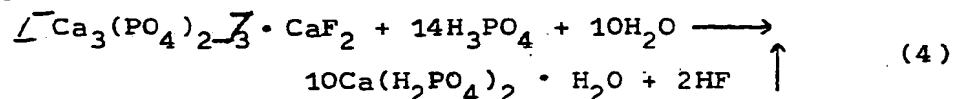
10



15

et utilise le principe d'extraction d'un liquide par un liquide pour isoler l'acide phosphorique. Finalement, le procédé par voie humide qui fait l'objet du brevet précité n° 3.494.735 utilise de l'acide phosphorique chaud (environ 100°C) pour lixivier les phosphates utilisables à partir de l'apatite, l'orthophosphate monocalcique étant précipité par refroidissement de la solution à une température comprise entre 70 et 85°C. On élimine les impuretés à l'aide d'une résine cationique d'échange d'ions. Les réactions se déroulent comme suit :

20



On remarquera que tous les procédés connus par voie humide sont caractérisés par l'utilisation d'un minerai d'une qualité relativement élevée et par la production de HF gazeux comme sous-produit. Par exemple, le brevet précité n° 3.494.735 présente un exemple du traitement d'une roche contenant jusqu'à 39,6 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Le traitement à une température élevée et/ou un broyage fin du minerai sont également des caractéristiques de tous ces procédés.

D'autres références concernant le développement des procédés à l'acide phosphorique et de l'état actuel de l'industrie dans ce domaine apparaissent dans la littérature, par exemple dans "Phosphoric Acid" par A.V. Slack, volume I, partie 1 (Marcel Dekker, Inc. New York 1968). Comme on peut s'y attendre

avec une industrie dont l'ancienneté et l'importance commerciale sont celles de l'industrie des phosphates, la littérature qui étudie l'extraction des phosphates utiles à partir de la roche phosphatée est très volumineuse et prête même quelque peu à  
5 confusion. On remarquera que certains procédés ont été mis au point pour traiter des minerais de phosphates non broyés et d'une qualité médiocre. Par exemple, le brevet E.U.A. n° 1.969.951 décrit une lixiviation à plusieurs étages d'un minerai pauvre et non broyé, en utilisant du HCl dilué absorbé à partir d'un  
10 sous-produit gazeux. Des impuretés telles que  $\text{CaF}_2$  sont précipitées de la liqueur en cours de traitement par addition de roche phosphatée finement divisée. On obtient un "dical" (phosphate dicalcique) en ajoutant du lait de chaux.

Aucun des procédés indiqués ne stipule que la présence  
15 d'impuretés  $\text{R}_2\text{O}_3$  dans le minerai exige des stades spéciaux de lixiviation pour abaisser à un minimum la proportion de ces impuretés qui sont dissoutes par l'acide. Si l'on ne prend pas cette précaution, les impuretés dissoutes sont soutirées avec les phosphates, ce qui abaisse le pourcentage de récupération,  
20 ou bien les impuretés demeurent dans le phosphate de calcium, quelle que soit la forme, ce qui abaisse le niveau qualitatif qu'on peut attribuer au produit pour le vendre. Il convient également de remarquer que le plus efficace de tous les procédés connus du type par voie humide ne permet pas d'obtenir plus de  
25 75 % environ du phosphate sous une forme relativement pure.

On a déjà dit que d'autres acides tels que les acides chlorhydrique et nitrique sont mentionnés dans la littérature comme étant utilisables pour le traitement des phosphates. Cependant, il semble que de tous ces procédés seul le procédé d'Israéli,  
30 qui utilise de l'acide chlorhydrique fort, ait atteint un niveau industriel intéressant.

En conséquence, les principaux buts de l'invention sont :

- de fournir un procédé permettant l'obtention de composés utiles et très purs du phosphore à partir d'une roche phosphatée de faible pureté ;  
35
- de réaliser un procédé essentiellement sans pollution pour extraire les phosphates utiles de la roche phosphatée, en l'absence d'un dégagement de fluorures volatils, en l'absence de bassins de boues phosphatées et permettant d'obtenir du gypse  
40 qui est un sous-produit commercialement utile ;

- de fournir un procédé à température ambiante pour le traitement d'une roche phosphatée de faible pureté ;
- de dissoudre les phosphates utiles de la roche avec de l'acide chlorhydrique dilué et d'une manière qui réduise au minimum la dissolution des impuretés ;
- de réaliser un tel procédé qui puisse être mis en oeuvre en discontinu ou en continu ;
- de traiter le minerai de phosphates avec de l'acide dilué en deux étages, l'acide dilué étant utilisé pour le contact initial avec le minerai alors qu'un acide plus concentré est utilisé ultérieurement pour lixivier les phosphates de la roche partiellement extraite ;
- de réaliser un procédé pour l'obtention, avec un rendement très élevé, de phosphates relativement purs à partir de minerais pauvres, en utilisant des acides minéraux dilués dont les sels calciques sont solubles dans l'eau ou dans l'acide dilué ;
- de supprimer le moussage pendant la lixiviation en utilisant, pour la lixiviation finale, une solution (solution acide épuisée) qui contient les phosphates dissous pour humidifier le minerai lors de son admission à l'étage de lixiviation, ce qui permet de décomposer les carbonates contenus ;
- d'augmenter le pH de la solution acide, après la lixiviation, en deux stades, la première augmentation du pH étant effectuée par l'introduction d'une bouillie de phosphate de calcium ayant un pH inférieur à 7 ;
- d'adapter le présent procédé à l'extraction des phosphates à partir de minerais dits de qualité supérieure, sans avoir à en effectuer un enrichissement préalable ;
- de séparer un composé de phosphate très purifié à partir d'un minerai qui est tellement impur que son utilisation serait inadmissible, sans avoir à chasser les impuretés de pollution ; et
- de fournir un procédé qui permette d'augmenter au maximum la grosseur des cristaux dans les produits finals , ce qui augmente le rendement d'obtention du produit final à partir du véhicule liquide.

D'autres buts et avantages de l'invention ressortiront de la description qui va en être faite ci-après en se référant aux dessins annexés, sur lesquels :

La figure 1 est un graphique montrant le rapport entre la

normalité de l'acide de lixiviation et le pourcentage de récupération des phosphates.

La figure 2 est un schéma général des divers stades du procédé selon l'invention.

5 La figure 3, enfin, est une coupe du cristalliseur utilisé dans le procédé représenté sur la figure 2.

Diamétralement à l'opposé de l'affirmation qu'on trouve à la page 19 de l'ouvrage de Slack cité plus haut, à savoir: "si la roche contient suffisamment d'impuretés pour en abaisser la qualité au-dessous de 66 BPL (30,2 % de  $P_2O_5$ ), le procédé est en général considéré comme 'non-économique', le procédé selon l'invention est étudié pour le traitement d'une roche phosphatée contenant une proportion de  $P_2O_5$  aussi faible que 5 % et parfois même moins. La combinaison particulière des stades du procédé comporte l'utilisation d'une charge broyée très grossièrement, étant donné que les charges usuelles finement broyées auraient posé un problème de filtration insurmontable pour permettre de faire disparaître la proportion relativement élevée d'impuretés. On préfère un produit broyé qui ne contient pas plus de 10 % environ de matières d'une granulométrie inférieure à 0,074 mm. On préfère qu'au moins 2/3 du produit soient d'une granulométrie supérieure à 0,149 mm. On utilise de l'acide chlorhydrique ou nitrique dilué (de préférence 2,3 à 5 N) à température ambiante. Une autre exigence est la nécessité d'éviter l'agitation vigoureuse du mélange roche-acide, comme cela se pratique dans certains procédés connus. Quand on opère de cette manière, les matières insolubles demeurent dans un état dont la filtration ou la séparation peut se faire dans des conditions raisonnablement faciles. On recueille les phosphates de la solution après avoir séparé, par exemple par filtration, les impuretés par une précipitation en deux stades avec de la chaux ou de l'ammoniac, et dans chaque cas il est indispensable de régler de très près le pH. Au cours de la première précipitation, on élève le pH à environ 1 à 2 et, à ce stade, les impuretés dissoutes précipitent en majeure partie et on observe la précipitation d'une certaine quantité des phosphates de calcium. A des pH plus élevés, on aboutit à une plus grande efficacité de la précipitation des impuretés. La seconde précipitation comporte une nouvelle addition de chaux ou d'ammoniac pour élever le pH à environ 3 à 5. Dans ces conditions, les phosphates de

calcium sont formés en une pureté suffisante pour permettre leur utilisation comme produits de bonne qualité. Le liquide final est une solution de chlorure de calcium (si HCl était l'acide de départ) à une concentration d'environ 10 à 25 % et à un pH ne dépassant pas 6 environ. A cette concentration, on peut facilement récupérer l'acide chlorhydrique en ajoutant de l'acide sulfurique pour précipiter du sulfate de calcium (si la chaux était le précipitant initial), ce dernier produit se présentant dans ces conditions comme une matière facilement filtrable. On peut alors recycler l'acide chlorhydrique. Eventuellement, on peut traiter les phosphates de calcium recueillis par de l'acide sulfurique pour former de l'acide phosphorique de qualité supérieure ou d'autres produits.

Un autre facteur important dans ce procédé est la nécessité de maintenir la concentration des phosphates dans les solutions à un niveau relativement bas, car on facilite ainsi l'élimination des impuretés et on contribue à lutter contre des pertes excessives des phosphates utilisables entraînés avec les impuretés. Plus précisément, on préfère maintenir la concentration des phosphates dissous dans les solutions d'extraction à une valeur ne dépassant pas environ 7 % et, de préférence, de 3 à 5 % (calculée en  $P_2O_5$ ).

On a déjà dit que le procédé peut fonctionner en continu ou en discontinu. Chacun de ces modes opératoires sera étudié dans les exemples ci-après et on se rendra compte que chacune des deux techniques comporte certains avantages qui lui sont propres, bien que sur le plan industriel le procédé continu soit préféré. L'un des avantages du procédé continu est que les petites quantités de composés de métaux alcalins présents dans la roche pauvre tendent à s'accumuler dans le liquide de lixiviation en circulation continue. Ceci facilite la précipitation de fluorures (impuretés) sous forme de fluorures de calcium ou de fluosilicates de sodium, la matière siliceuse dissoute étant suffisante pour permettre une telle réaction. Ces composés sont tout à fait insolubles et une telle réaction constitue donc une technique très satisfaisante pour abaisser la teneur en fluorures (impuretés). Il s'agit d'un avantage important par rapport aux techniques industrielles actuelles dans lesquelles des fluorures volatils se dégagent.

La quantité d'acide doit être au moins stoechiométrique. En

théorie, une conversion complète de fluorapatite en chlorure de calcium et acide phosphorique exige 1,71 partie d'acide chlorhydrique par partie de  $P_2O_5$  (en poids). Toutefois, si les produits de réaction sont le phosphate monocalcique  $CaH_4(PO_4)_2$  et HF, la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique est de 1,20  
5 unité en poids par unité en poids de  $P_2O_5$  dans le minerai. Le susdit sel présente dans la solution un pH d'environ 1. Une quantité supplémentaire d'acide est nécessaire pour réagir avec les carbonates et avec les autres composés de calcium  
10 dans le minerai, comme par exemple l'hydroxy-fluorure de calcium. L'expérience a prouvé que le rapport le plus avantageux pour l'utilisation de l'acide est d'environ 1,5 (ou plus) unité de poids d'acide chlorhydrique par unité de  $P_2O_5$  dans le minerai. La quantité totale d'acide qui est exigée sera plus faible  
15 si l'on effectue la lixiviation à contre-courant dans un procédé continu.

Dans une variante du procédé, on peut traiter le minerai par de l'acide dilué, comme on l'a précédemment expliqué, et on effectue alors une séparation grossière dans laquelle les grosses  
20 particules insolubles dans l'acide constituent une première fraction, tandis qu'une suspension de fines dans la solution acide constitue l'autre fraction. La fraction grossière partiellement lixiviée peut ensuite être soumise à la lixiviation avec un acide plus fort et on peut ensuite la laver avec de l'eau  
25 pour faciliter la récupération des phosphates dissous, alors que l'eau de lavage est combinée avec l'acide plus fort en vue d'un recyclage au premier stade de contact avec le minerai initial.

Dans une autre variante du procédé, on peut d'abord utiliser l'acide dilué plus fort pour traiter les fines séparées  
30 de la solution de lixiviation en vue d'une dissolution supplémentaire des phosphates. Une telle façon de procéder est particulièrement avantageuse, étant donné que, peut-être par suite des effets électrostatiques, les matières fines se déposent  
35 très rapidement d'une suspension dans cette solution acide. On peut les enlever, les laver avec de l'eau et introduire cette eau de lavage dans l'acide dilué plus fort, ledit acide deux fois dilué pouvant constituer alors la solution d'acide dilué qu'on met en contact avec le minerai de départ.

40 Quand l'acide dissolvant est l'acide nitrique et quand on



utilise de la chaux dans les stades d'augmentation du pH, on peut régénérer l'acide nitrique de la solution finale de nitrate de calcium par précipitation du gypse qu'on obtient en introduisant de l'acide sulfurique. Si, d'autre part, l'ammoniaque constitue le milieu de neutralisation, on peut récupérer du nitrate d'ammonium ou bien du sulfate d'ammonium et, dans ce dernier cas, on convertit en acide nitrique le "fragment" nitrate pour le recycler. Aussi bien le sulfate d'ammonium que le nitrate d'ammonium sont eux-mêmes des produits intéressants.

Le taux de récupération des phosphates est extrêmement élevé et les produits sont d'une pureté remarquable. Un taux minimum de 80 % de récupération constitue la norme pour la mise en oeuvre de l'invention, la pureté du phosphate étant au moins égale à celle de la "qualité de four" ou, mieux encore, à celle du phosphate dicalcique.

Les exemples suivants, dans lesquels toutes les proportions sont en poids sauf stipulation contraire, servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée.

20 EXEMPLE 1 -

Dans cet exemple, dont les résultats sont indiqués graphiquement sur la figure 1, on effectue une détermination du rapport entre la normalité de l'acide utilisé pour lixivier le minerai et l'efficacité de récupération des phosphates de ce minerai. Pour tous les essais, on utilise le même minerai. Il s'agit d'un minerai pauvre contenant 8 % de  $P_2O_5$  et grossièrement broyé. Dans chaque cas, on utilise 50 milliéquivalents (méq) d'acide par gramme de  $P_2O_5$  dans l'échantillon. Les normalités du HCl sont comprises entre 2 et 6. On agite les échantillons du minerai avec le volume nécessaire de la solution d'acide pour obtenir la quantité totale indiquée d'acide et on laisse au repos, sans agitation et à température ambiante, pendant 30 minutes. On filtre les échantillons, on lave avec de l'eau et on détermine par l'analyse du filtrat les phosphates utiles récupérés.

Comme on peut le voir à l'examen de la figure 1, la courbe est un peu en forme de cloche et on obtient le taux de récupération maximal quand l'acide est environ 3N. Avec des normalités entre 2,3 et 5 N, les taux de récupération sont supérieurs à 80 % dans les conditions de l'essai, mais ces pourcentages

diminuent rapidement dès que la normalité est au-dessus ou au-dessous des limites indiquées. Ce rendement de récupération est supérieur à celui qu'on obtient dans les procédés industriels connus si les rendements sont calculés sur un minerai non enrichi.

La lixiviation avec l'acide nitrique dilué donne des résultats analogues.

EXEMPLE 2 -

On broie, dans un broyeur à marteaux basculants, une roche phosphatée de faible pureté dont l'analyse est la suivante :

	$P_2O_5$	8,70 %
	CaO	14,01 %
	$SiO_2$	49,76 %
	$Fe_2O_3$	1,14 %
15	$Al_2O_3$	2,42 %
	F	0,34 %
	Organiques	4,44 %
	$SO_3$	0,81 %
	Cl	0,07 %
20	Carbonate en $CO_2$	2,86 %
	$Na_2O$	0,27 %
	$K_2O$	0,28 %
	MgO	1,28 %
	Substances combustibles	7,63 %

On sépare les particules trop grosses à l'aide d'un tamis Hummer et on les renvoie dans le broyeur. L'analyse granulométrique du produit broyé est :

	plus de 1,41 mm	13 %
	moins de 1,41 mm	87 %
30	moins de 0,84 mm	73 %
	moins de 0,65 mm	63 %
	moins de 0,25 mm	37 %
	moins de 0,149 mm	26 %

On introduit la roche broyée à raison de 4,5 kg/minute dans un tambour sensiblement horizontal qu'on fait tourner à une vitesse d'environ 4 tours/minute. Sur les parois intérieures de ce tambour, on a installé des pales qui soulèvent la matière et ensuite la laissent retomber, ce qui assure une agitation douce ne provoquant aucune usure mécanique. En même temps que la roche pulvérisée, on introduit dans le tambour de l'acide chlorhydrique aqueux dilué (3N) à un débit de 6,435 litres/minute (51,5

még/g de  $P_2O_5$ ).

L'effet de cette agitation non violente dans le tambour est de retenir les particules grossières en contact avec l'acide pendant une durée un peu plus longue que la durée de séjour des particules plus fines. La durée de séjour moyenne est de 18 minutes, et on effectue la lixiviation à la température ambiante. Le taux de récupération des phosphates est de 98 % ou meilleur encore.

On dépose la matière grossière qui sort du tambour, en même temps qu'une partie de la liqueur acide, directement sur un filtre à courroie. On envoie la majeure partie de la liqueur, contenant une notable quantité de fines en suspension, dans la première de deux cuves de décantation montées en série, c'est-à-dire que le trop-plein de la première cuve est déchargé dans la seconde cuve. Les bouillies concentrées de matières fines (qu'on appelle aussi parfois "boues") qui s'accumulent dans les fonds des cuves de décantation sont pompées sur le filtre à courroie et sont déposées sur celui-ci en un point intermédiaire, c'est-à-dire dans un endroit où un tourteau de filtrage des matières grossières est déjà accumulé. Le liquide qui surnage et qui s'écoule en trop-plein de la seconde cuve de décantation est à pH 0,8. On utilise de l'eau pour laver le tourteau sur le filtre à courroie.

Le tourteau de filtrage, composé de matières grossières (principalement de sable) et de boue (qui est aussi principalement formée de sable), contient environ 23 % d'humidité et se forme à une vitesse d'environ 2,7 kg par minute de matières solides sèches (la quantité de "superboue" qui reste dans le système représente environ 0,45 kg/minute).

A la solution de phosphates lixiviée (5 %  $P_2O_5$ ) on ajoute (premier précipité) du lait de chaux à raison de 1,8 g de  $Ca(OH)_2$  par 100 ml de solution lixiviée. On élève ainsi le pH à 2 et on provoque la précipitation des impuretés (sels de calcium, d'aluminium et de fer et divers fluorures) qu'on sépare.

On traite le filtrat purifié (deuxième précipitation) avec du lait de chaux à raison de 2 g de  $Ca(OH)_2$  par 100 ml, ce qui élève le pH à 3,5 et provoque la précipitation de pratiquement la totalité des phosphates sous forme de phosphates calciques (principalement du phosphate dicalcique qu'on appelle aussi "dical"). On sépare par filtration sur un filtre à courroie le

phosphate de calcium précipité. Après séchage, son analyse indique 24,4 % de Ca et 39,4 % de  $P_2O_5$ . Les valeurs théoriques pour du dical à 100 %. (phosphate dicalcique dihydraté  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) sont 41,24 % de  $P_2O_5$  et 23,29 % de Ca. La récupération du phosphate de calcium se fait à raison de 908 g/mn.

Le filtrat est principalement une solution aqueuse de  $CaCl_2$ . La concentration de  $CaCl_2$  est de 4,5 % calculée en  $Ca^{++}$ .

On récupère du gypse très pur de la solution de  $CaCl_2$  en ajoutant une proportion sensiblement stoechiométrique d'acide sulfurique. Le gypse précipité est d'une qualité alimentaire. On le récupère par filtration et on stocke le filtrat (solution dans de l'acide chlorhydrique 3 N) dans des cuves pour réutilisation ultérieure.

### EXEMPLE 3 -

Dans cet exemple, on décrit une variante du procédé continu de l'exemple 2. On utilise deux tambours de lixiviation qui sont montés en série. Dans chaque cas, les tambours sont sensiblement horizontaux et tournent lentement. Comme dans l'exemple précédent, des pales fixées aux parois intérieures des tambours soulèvent la matière et la laissent retomber doucement dans le fond du tambour. On utilise une petite quantité du phosphate acide final pour humidifier la roche alimentant le premier tambour, pour éviter ainsi une agglomération des fragments et aussi pour décomposer les carbonates dans le distributeur, ce qui réduira au minimum le moussage dans les tambours de lixiviation. On utilise un broyeur à marteaux, pour assurer une alimentation positive en roches concassées et humidifiées. Le premier tambour de lixiviation fonctionne à contre-courant, c'est-à-dire que la roche broyée et humidifiée est introduite dans une extrémité du tambour pendant qu'on admet dans l'extrémité opposée de ce tambour une solution acide intermédiaire des phosphates (solution qui sera décrite plus loin). L'écoulement à contre-courant enlève le liquide contenant une certaine quantité de particules fines en suspension de la première extrémité du tambour, alors que de la seconde extrémité du tambour sortent principalement les particules plus grosses de la roche ayant subi une extraction partielle. Ces particules plus grosses contiennent 4,3 % de  $P_2O_5$ , 2,6 % de  $R_2O_3$  et 0,8 % de fluor. Ces chiffres doivent être comparés aux valeurs correspondantes dans la roche de départ qui sont 8,4 % de  $P_2O_5$ , 3,0 % de  $R_2O_3$  et 1,0 % fluor.

On envoie les grosses particules dans le second tambour de lixiviation en équi-courant avec une solution acide plus forte (HCl 6 N). Au moment de leur sortie à l'extrémité opposée du second tambour, les matières solides et la liqueur sont séparées, 5 les matières solides sont lavées avec de l'eau et on ajoute l'eau de lavage aux particules fines déjà séparées de la liqueur de phosphates, l'eau de lavage ayant une force d'environ 3,4 N. La suspension qui sort de la première extrémité du premier tambour est séparée par décantation et les matières solides fines 10 sont alors suspendues dans la liqueur 3,4 N provenant du second tambour. On enlève ces matières fines, on les lave avec de l'eau et on ajoute l'eau de lavage à la liqueur. La liqueur dont la normalité est d'environ 3, est la liqueur qu'on introduit à contre-courant dans le seconde extrémité du premier tambour. Les matières solides grossières soutirées du second tam- 15 bour contiennent 0,03 % de  $P_2O_5$ , 1,5 % de  $R_2O_3$  et 0,0 % de fluor.

On voit que l'enlèvement partiel des phosphates utiles dans le premier tambour de lixiviation permet d'utiliser un acide un peu plus fort dans le second tambour de lixiviation pour assu- 20 rer une pénétration plus efficace des grosses particules, sans former une solution tellement concentrée qu'une partie du phosphate se reprécipiterait. On a également découvert que les fines sont à l'origine de la plupart des impuretés  $R_2O_3$  et la séparation décrite des fines empêche l'acide plus fort d'agir sur 25 ces impuretés.

La liqueur acide contenant les phosphates, qu'on a récupérés de la façon indiquée plus haut, est ensuite traitée avec une suspension (pH 6) contenant des phosphates dissous ainsi 30 que des phosphates calciques précipités. La quantité est suffisante pour porter le pH de la solution à 3. Le dical précipite et on le récupère par filtration. On traite la liqueur surnageante avec de l'eau chaulée jusqu'à pH 6 et on obtient ainsi la matière utilisée pour la neutralisation initiale précédemment décrite.

35 Ce mode opératoire offre un certain avantage par rapport à l'introduction directe de l'eau chaulée dans la solution acide de phosphates, car, dans cette dernière solution, le caractère alcalin très fort de la chaux tend à former des précipités avec un noyau de chaux ou de phosphate tricalcique, entouré de phosphates moins neutralisés. On obtient un précipité plus pur par 40

la technique décrite dans le présent exemple. Dans ce même exemple, on constate également qu'il est avantageux d'utiliser la solution récupérée de chlorure de calcium comme agent de suspension pour préparer la suspension d'eau chaulée qu'on utilise pendant le traitement à la chaux.

On peut régénérer l'acide chlorhydrique de la solution de chlorure de calcium, en récupérant en même temps du gypse, comme on l'a expliqué dans l'exemple précédent.

#### EXEMPLE 4 -

Sur la figure 2, on a représenté schématiquement une autre variante de réalisation qui est considérée comme la plus avancée. Cet exemple est analogue à l'exemple précédent. Comme dans ce dernier, on se contente de broyer grossièrement le minerai et on l'introduit, successivement, dans un premier et un second tambours de lixiviation 10 et 20 respectivement. A la différence du précédent exemple, l'acide dilué d'environ 0,2 N circulant dans une conduite A1 et ayant un pH d'environ 0,5, n'est pas introduit dans l'extrémité opposée 12 du tambour 10, mais il est admis dans le minerai au moment où celui-ci arrive dans le tambour à partir du broyeur à marteaux (non représenté). Le rôle de ce broyeur est de mélanger l'acide faible avec le minerai de manière à rompre les bulles gazeuses minuscules qui se forment sous l'effet de l'acide et qui adhèrent au minerai, ce qui empêche un brassage correct du minerai dans le tambour de lixiviation. Cet acide dilué est principalement de l'acide phosphorique comme c'était le cas dans les précédents exemples. On fait tourner lentement le tambour (environ 4 t/min.) et il est incliné de manière que le trop-plein O1 s'écoule par l'extrémité d'entrée 14, en entraînant la boue, la super-boue et les phosphates faciles à extraire. L'inclinaison des deux tambours par rapport à l'horizontale est d'environ 4 cm par mètre. La plupart des impuretés  $R_2O_3$  sont entraînées sous forme d'"ultraboue" ou sont incorporées dans cette dernière. Cette matière est rejointe par le courant inférieur U1 provenant d'un appareil de décantation 50 de la boue (qu'on étudiera par la suite) et elle est admise dans le second tambour de lixiviation 20 par la première extrémité 22 de celui-ci. L'acide plus fort A2 est envoyé à contre-courant à l'extrémité opposée 26. Cet acide est une solution de HCl à 8 % contenant environ 0,5 % de fines de gypse, qu'on recycle pour un traitement ultérieur qui va

être décrit. La concentration de l'acide A2 ne dépasse pas de préférence 8 % de manière à réduire au minimum toute tendance à la dissolution d'impuretés introduites par le courant inférieur U1. Le courant de trop plein O2 du tambour 20 entraîne le reste des phosphates en dissolution ainsi que les fines de gypse et une certaine quantité de sable fin. L'appareil de décantation 30 élimine le sable et le combine avec le sable épuisé 32. On sépare ensuite la totalité du sable du liquide à l'aide d'un filtre 40, qui peut être à courroie ou un filtre rotatif, ce sable étant ensuite mis au rebut. Les fines de gypse qui sont introduites par l'acide A2 sortent dans le courant de trop plein et celui-ci se divise en deux courants O3 et A1. Le but de la séparation du courant supérieur en deux parties est double. En premier lieu, on évite de noyer le tambour 10 car on abrégerait ainsi fâcheusement la durée de séjour des fines et des ultrafines au-dessous de la valeur prescrite, qui est d'environ 15 minutes ; et en second lieu, on introduit directement dans l'appareil de décantation 50 une partie des fines de gypse. On a constaté que ces fines (d'environ 50 à 200 microns, les plus grosses étant acceptables car elles se désintègrent dans la solution) sont nécessaires pour amener au maximum le dépôt de la boue et de l'ultraboue dans les appareils de décantation 50 et 60, respectivement. A peu près 90 % de l'alimentation de l'appareil de décantation 50 sont constitués par ces fines. Bien que le mécanisme de ce phénomène ne soit pas entièrement compris, on pense qu'il est analogue à l'effet connu que les ions calcium exercent sur la précipitation des argiles. On a déjà dit que la boue du courant inférieur U1 est introduite dans le sable 16 extrait en premier lieu. La grosseur des particules de cette boue est de 0,149 à 0,074 mm.

Le courant de trop-plein O4 porte les phosphates dissous, la superboue contenant les impuretés  $R_2O_3$  et  $CaF_2$  provenant des courants O1 et O3, et 0,5 % de fines de gypse, vers l'appareil de décantation 60 de la superboue. La superboue extraite à cet endroit et qui part dans le courant inférieur U2 contient les impuretés  $CaF_2$  et  $R_2O_3$  et la silice. Les impuretés  $R_2O_3$  et  $CaF_2$  sont également dissoutes dans une faible mesure dans le courant O4 et ces impuretés sont précipitées dans l'appareil de décantation 60 par l'introduction du courant inférieur U4, comme on le verra plus loin. Les extraits U2 peuvent être évacués

avec les déchets du filtre 40 ou bien on peut les filtrer séparément pour utilisation en agriculture (engrais) ou encore les convertir en acide.

5 A partir du dispositif de décantation 60, le courant supérieur 05 est essentiellement exempt de matières solides en suspension ou en entraînement, à l'exception des fines de silice en solution colloïdale. On a constaté qu'on doit enlever cette solution colloïdale si l'on désire récupérer le produit sous forme de gros cristaux. On a également découvert qu'un filtre de polissage 70, qui utilise du gypse comme milieu filtrant, est très efficace pour enlever cette solution colloïdale. Des cristaux de gypse d'une longueur quelconque conviennent dans ce but. Le courant supérieur 06 est caractérisé par son aspect limpide et étincelant et il constitue la liqueur fertile contenant les phosphates désirés. Son pH à ce stade est d'environ 1,0.

20 Si l'on examine maintenant le stade de production de dical dans le procédé, la liqueur fertile est transférée au cristalliseur 80 dont les détails de construction apparaîtront par la suite. On introduit à contre-courant dans le cristalliseur du lait de chaux saturé à un pH d'environ 10 et contenant un excès de radicaux OH, et on obtient ainsi une action de malaxage avec ce lait de chaux finement dispersé. Dans cette réaction, il est nécessaire que les phosphates représentent plus de 1% pour 25 assurer que le précipité est du phosphate dicalcique et non pas du phosphate tricalcique. Pour améliorer au maximum le développement des cristaux et contribuer ainsi à la récupération de cristaux de dical, on doit maintenir la température du cristalliseur entre 49 et 52°C et on doit agiter doucement son contenu (environ 30 tours/minute). La suspension 110 de dical ainsi produite est amenée dans une cuve de décantation 112 dans laquelle le trop-plein 07 est le  $\text{CaCl}_2$ , produit par le cristalliseur, que l'on fait alors réagir de façon facultative pour obtenir du gypse. Le courant inférieur U3 est toujours une suspension de 35 dical bien que cette suspension soit plus concentrée et elle s'écoule dans un hydroclassificateur 120. De façon usuelle, ce classificateur introduit un refoulement d'eau 122 provenant de l'appareil de décantation 130, afin d'entraîner en un courant de trop-plein 08 les fines qui sont encore présentes dans la 40 suspension U3. Ces fines comprennent des petits cristaux de



dical et ont une dimension d'environ 10 à 50 microns. Ces fines sont séparées dans une cuve de décantation 130 et sont extraites en un courant inférieur U4 qui revient sous forme d'une suspension de fines particules de dical dans l'appareil de décantation 60 comme on l'a déjà dit. Le courant inférieur U4 élève le pH dans la cuve de décantation 60 à environ 1, ce qui oblige les impuretés à précipiter. Le courant inférieur élève également la teneur en  $P_2O_5$  dans la liqueur fertile.

Les trop-plein 09 et 010 sont, chacun, une suspension faible de dical ayant un pH d'environ 3,5 à 5. La portion 09 revient et est combinée avec le lait de chaux alors que la portion 010 est utilisée pour laver le gypse, comme on l'expliquera par la suite. Le courant inférieur U5 est le dical (produit) qu'on filtre normalement en 140 et qu'on recueille. L'eau de lavage qui traverse le filtre 140 est renvoyée à la cuve de décantation dans laquelle le composant liquide est ajouté au courant de trop-plein 122.

Il est important de faire remarquer à propos de ce traitement du dical que, à la différence des procédés connus, il est inutile d'ajouter de la chaux ou une base hydrosoluble dans la cuve de décantation 112 pour assurer une séparation adéquate du dical. Il en est ainsi par suite de la meilleure cristallisation qu'on obtient grâce à une action de malaxage plus efficace dans le cristalliseur 80, que l'on va décrire plus loin. Il est également important de faire remarquer la manière par laquelle le présent procédé maintient au minimum les impuretés. Plus précisément, les impuretés  $R_2O_3$  doivent être séparées de l'action de l'acide plus fort provenant de la conduite A2. On peut aboutir à ce résultat grâce à la séparation des parties fines du minerai dans le tambour 10 et aussi l'enlèvement des fines par le trop-plein 01.

Etant donné que les impuretés  $R_2O_3$  sont plus ou moins des superboues, elles sont entraînées par le trop-plein 04 vers la cuve de décantation 60 plutôt que par le courant de dessous U1 qui ne reçoit pas la lixiviation à l'acide plus fort dans le tambour 20. De plus, les impuretés dissoutes  $R_2O_3$  sont contenues dans le courant supérieur 04 et sont précipitées hors de la cuve de décantation 60, par suite de l'augmentation du pH provoquée par l'introduction du courant inférieur U4. En ce qui concerne les impuretés  $CaF_2$ , on

	<u>Conduite</u>	<u>Température en °C</u>	<u>pH</u>
	A1	20 - 22	0,5
	A2	"	0,1
	O1	"	0,6
5	O2	"	0,4
	O3	"	0,5
	O4	"	0,6
	O5	"	1,0
	O6	"	1,0
10	O7	25 - 27	4,0
	O8	22	3,5-5,0
	O9	20	3,5-5
	O10	20	3,5-5
	O12	35 - 45	0,1
15	U1	20	0,6
	U2	20	1,0
	U3	35	3,5-5,0
	U4	22	4 - 4,5
	U5	25	3,5-5,0
20	U6	40	0,1
	110	50	3,5-5,0
	<u>Récipient</u>		
	10	20	0,6
	20	20	0,4
25	30	20	0,5
	50	20	0,6
	60	20	environ 1
	80	50	3,5-5
	112	40	3,5-5
30	120	30	3,5-5
	130	25	3,5-5
	150	environ 65	0,1
	160	55	0,1

Il convient de souligner que l'exemple préféré qui vient d'être décrit se caractérise par un niveau très élevé du taux de récupération de  $P_2O_5$  quand on le mesure à partir du phosphate dans le minerai non enrichi. En d'autres termes, le procédé schématiquement représenté sur la fig. 2 permet d'éviter la perte de pratiquement tous les phosphates. La récupération expérimentale de  $P_2O_5$  sous forme de phosphate dicalcique est de l'ordre de 90 %

ou plus élevée. Une autre caractéristique de ce phosphate dicalcique récupéré à un rendement élevé est sa pureté. On veut dire par là qu'il est possible d'utiliser les procédés classiques pour convertir ce dical en acide phosphorique de qualité alimentaire ou d'acide de "qualité de four". Les normes AAFCO définissent la "qualité alimentaire" de l'acide phosphorique comme contenant, par rapport au phosphore, pas plus de 3,2 ppm d'arsenic et pas plus de 1,3 ppm de métaux lourds, en particulier de plomb. Ainsi une solution de 75 % de  $H_3PO_4$  qu'on peut préparer avec le dical ne contiendra pas plus de 0,24 % de fluor.

Si l'on se réfère maintenant à l'appareil utilisé lors de la mise en service du procédé en question, on peut voir sur la figure 3 les détails d'un cristalliseur représentatif 80. Une cuve 82 est munie d'un tube de tirage 84 monté concentriquement par rapport à l'axe de la cuve, à partir de l'intérieur de cette cuve, par exemple par des bras 86 soudés à celle-ci. La liqueur fertile 06 contenant les acides est introduite dans la cuve 82 par le tube 84 dans lequel cette liqueur est amenée par une conduite 88. Le lait de chaux est admis dans le centre de la cuve 82 par une conduite 90 qui alimente une cuvette 92 montée sur un arbre rotatif 94 entraîné par un moteur 96. Près de la base de l'arbre 94, sont pratiqués des trous 98 et l'arbre rejoint au-dessous de la conduite 92 une conduite creuse 100 montée concentriquement dans le tube 84. En variante, la conduite 100 et l'arbre 94 peuvent former un tout. Au pied de la conduite 100, on a prévu deux dériviatiions 104 et 106. Chaque dérivation est représentée comme étant d'une construction différente, mais il ne s'agit que d'une façon de montrer les constructions possibles. Ainsi, la dérivation 104 ne présente qu'une ouverture à l'extrémité 105, alors que la dérivation 106 présente plusieurs ouvertures 108 espacées le long de sa surface supérieure. L'angle d'inclinaison des dériviatiions par rapport à la conduite 100 n'est pas critique. Dans chacun des agencements, on peut ainsi refouler le lait de chaux qui remontera à travers une colonne descendante contenant de la liqueur fertile. De plus, la rotation des deux dériviatiions permet un malaxage supplémentaire des deux réactifs.

Les autres appareillages utilisés dans l'exemple 4 peuvent être classiques et on ne les décrira pas en détail.

#### 40 EXEMPLE 5 -

Cet exemple décrit la possibilité d'appliquer l'invention à des minerais de phosphates de qualité supérieure. On se procure des échantillons de minerais de qualité supérieure, aussi bien bruts de la carrière qu'après enrichissement, et on soumet les échantillons à l'essai indiqué. On effectue une lixiviation pendant 30 minutes à la température ambiante en utilisant 55 méq de HCl 3 N par gramme de  $P_2O_5$  dans le minerai ; ce qui correspond à deux parties de chlorure d'hydrogène par partie de  $P_2O_5$ . Les résultats des essais sont les suivants et le composé  $Fe_2O_3$  représente, d'une façon générale, la teneur en impuretés.

Echantillon	Grosseur du tamis	Analyse de roche		Solution de lixiviation		Récupération de $P_2O_5$ (%)
		% $P_2O_5$	% $Fe_2O_3$	% $P_2O_5$	% $Fe_2O_3$	
Minerai non enrichi	- 0,65 mm	15,1	1,1	4,5	-	82,5
Minerai non enrichi	- 149 mm	15,1	1,1	5,3	0,21	97,1
Minerai enrichi	- 0,65 mm	36,5	0,64	5,6	0,07	99,4

On sait que l'enrichissement, dans la plupart des procédés usuels de traitement par voie humide des phosphates, se traduit par la mise au rebut de plus de phosphates utiles que ceux qui sont contenus dans la roche de mauvaise pureté dont le traitement est plus particulièrement l'objet de l'invention. On voit donc que le procédé selon l'invention permet de récupérer plus efficacement les phosphates dans la roche totale que ce n'est possible par la plupart des procédés industriels connus.

#### EXEMPLE 6 -

Dans cet exemple, on effectue un essai à l'échelle de laboratoire pour simuler un procé continu et obtenir ainsi les renseignements précis sur l'équilibre des matériaux. Comme le procédé de laboratoire est en fait un procédé discontinu, on a choisi le quatrième cycle pour l'essai car la remise en circulation des diverses matières est ainsi capable d'amener un équilibre raisonnable des paramètres du procédé. Dans le tableau ci-après, les résultats analytiques des matières et des divers produits sont indiqués. Pour ce qui est de la roche de départ, on la broie à la granulométrie suivante :

	plus petit que	3,2	mm	100 %
	"	2,38	mm	.77 %
	"	1,19	mm	55 %
	"	0,65	mm	41 %
5	"	0,297	mm	28 %
	"	0,149	mm	15 %
	"	0,074	mm	7 %

On remarquera que cette analyse granulométrique indique des résultats qui sont absolument contraires à ceux des broyages dans les procédés connus de traitement des phosphates par voie humide, car, dans les procédés connus, environ 90 % du mélange doivent avoir une dimension inférieure à 0,074 mm.

On utilise une lixiviation en deux stades ; lors du premier stade, on traite 200 g de roche fraîche pendant 3 minutes par de l'acide dilué provenant d'un stade ultérieur. Le but principal de cette opération est de faire réagir les carbonates et les phosphates très réactifs avec le mélange dilué des acides chlorhydrique et phosphorique. La quantité de liqueur utilisée pour cette lixiviation est de 442,3 g. Le pH de la liqueur est 0,43 et on effectue la réaction à la température ambiante. La liqueur provenant de ce premier stade de lixiviation (387,7 g) a un pH de 0,8 et on la conserve pour la récupération ultérieure des phosphates. On fait ensuite réagir le tourteau humide avec 340 g d'acide chlorhydrique à 10 % pendant 10 minutes à la température ambiante. On sépare par filtration la matière qui n'a pas réagi et on lave avec 100 g d'eau. Le tourteau contient 0,36 g d'eau par gramme de tourteau sec. Le poids sec du tourteau est de 170,1 g. On met au rebut ce tourteau qui est principalement de la silice. La liqueur provenant de la filtration est la matière servant à la réaction avec la roche fraîche pour répéter les opérations décrites.

On chauffe la liqueur de lixiviation séparée (387,7 g à pH 0,8) à 45°C, et on la fait réagir pendant 12 minutes avec des impuretés précipitées et recyclées (qu'on décrira plus loin). Le pH final de la liqueur est 0,95. On sépare les matières solides (impuretés) par filtration et on les lave avec 20g d'eau. Le tourteau de filtrage mouillé contient 2,07 g d'eau par gramme de tourteau sec et son poids sec est de 8,43 g. Ce tourteau contient principalement du fer, de l'aluminium et des fluorures qui sont les impuretés provenant de la roche. On fait réagir 425,5 g

de liqueur (pH 0,95) avec 34,1 g de lait de chaux contenant 5,11g de CaO. On poursuit la réaction à 45°C pendant 44 minutes sous agitation vigoureuse. Le pH final est de 2,40. On sépare 26,75 g de matières solides sèches contenant du fer, de l'aluminium et des fluorures, par filtration, et on recycle pour faire réagir avec la liqueur décrite plus haut, après quoi on enlève le produit du système. La liqueur de filtration (391,3 g) ne contient pratiquement pas d'impuretés de fer, d'aluminium et de fluorures.

On fait réagir la liqueur avec 25 g de lait de chaux contenant 3,74 g de CaO. On élève ainsi le pH à 2,87.

	Minerai (%)	Inso- lubles (%)	Liqueur de lixiviation (%)	Phosphate de calcium (%)	Gypse (%)	HCl régénéré (g/litre)	
15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,16	0,90	3,43	43,04	0,04	4,5
	CaO	14,8	7,5	5,41	34,05	30,94	13,5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,54	3,2	0,29	0,40		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,44	10,92	0,11	0,10		
	F	0,57	0,147	0,25	0,20		
	SiO <sub>2</sub>	51,95	59,02		0,40		
20	Cl	0,02	0,64	8,53	0,05	177 ppm	
	Na	1,56	0,08			(Na <sub>2</sub> O)	7,5
	K	1,46	0,17				
	SO <sub>3</sub>	1,30	5,12				
	MgO	0,70	0,97				
25	Combustibles	7,7	-				
	Densité			1,12			
	pH à 25°C			0,80			

On poursuit la réaction à 45°C pendant 99 minutes avec agitation vigoureuse. On précipite un mélange de phosphate dicalcique anhydre et de phosphate dicalcique dihydraté. On sépare le précipité par filtration et on le lave avec de l'eau (50g d'eau par gramme de tourteau sec). Le phosphate de calcium sec pèse 22,17 g et contient 43,04 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La teneur en fluor est seulement de 0,2 %. Ce produit convient pour compléter l'alimentation d'animaux. Le produit représente une récupération finale du phosphate de calcium de 72 % du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> disponible dans la roche initiale. On évapore la liqueur de ce stade, qui contient principalement du chlorure de calcium, jusqu'à 297,1 g et on la fait réagir avec 36,97 g d'acide sulfurique à 97 %. On sépare le gypse et l'acide chlorhydrique par filtration. On lave le gypse avec

100 g d'eau. Le tourteau humide contient 1,07 g d'eau par gramme de tourteau sec. On récupère 50,5 g de gypse sec et celui-ci convient pour les engrais et pour le bâtiment. On recycle l'acide chlorhydrique au premier stade du procédé.

5 EXEMPLE 7 -

Selon un autre mode opératoire discontinu, on traite le même minéral que dans l'exemple 6 avec de l'acide nitrique 3 N, en utilisant les mêmes quantités molaires d'acide. On effectue la neutralisation en deux stades en utilisant de l'ammoniac comme agent de neutralisation. Au premier stade, on sépare les impuretés des phosphates solubles. L'utilisation de l'acide nitrique semble procurer certains avantages car le phosphate ferrique est essentiellement insoluble dans la solution diluée d'acide nitrique et est moins soluble que dans une solution d'acide chlorhydrique. Le second stade de neutralisation permet de séparer du dical de bonne qualité (49,8 %  $P_2O_5$ , 0,44 % de fluor). Pour recueillir le nitrate, on traite le filtrat par du carbonate d'ammonium provenant de la récupération du dical et on élimine ainsi les résidus de calcium sous forme de son carbonate et on obtient la formation de nitrate d'ammonium. Ce sous-produit est très utile et on peut le récupérer par évaporation.

Dans cet exemple, la quantité totale des matières insolubles dans l'acide, la récupération des phosphates et la proportion des impuretés sont très voisines des paramètres correspondants de l'exemple 6 qui utilisait de l'acide chlorhydrique.

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à celui de ses modes d'application, non plus qu'à ceux des modes de réalisation de ses diverses parties, ayant été plus spécialement indiqués ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDECATIONS

1. Procédé de traitement de minerais contenant de l'apatite, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement: à introduire le minerai par une première extrémité du tambour sensiblement horizontal et tournant lentement; à introduire, par la seconde extrémité de ce tambour, une solution aqueuse 2,3 à 3 N d'un acide minéral dont le sel calcique est soluble dans l'eau; à déplacer le minerai et la solution, respectivement; vers les extrémités opposées du tambour; à soutirer de la première extrémité l'acide épuisé qui contient des phosphates dissous et des matières solides d'une fine granulométrie; à séparer ledit acide des particules fines; à soutirer de la seconde extrémité des particules grossières humides; à introduire ces particules grossières dans la première extrémité d'un second tambour sensiblement horizontal tournant lentement, ensemble avec une nouvelle quantité dudit acide, la normalité de cet acide étant comprise entre environ 3 et 7,5; à déplacer les particules grossières et ledit acide à travers le second tambour jusqu'à sa seconde extrémité; à soutirer ledit acide et les particules grossières et à séparer l'acide des particules; à laver les grosses particules avec de l'eau; à ajouter l'eau provenant de ce lavage aux fines particules séparées qui ont été soutirées de la première extrémité du premier tambour; à séparer les particules fines de l'eau de lavage; à laver les particules fines avec de l'eau; et à ajouter l'eau de lavage des particules fines à l'eau de lavage des grosses particules, ladite solution encore plus diluée constituant ledit acide minéral aqueux 2,3 à 5 N qu'on utilise pour alimenter la seconde extrémité du premier tambour.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide est de l'acide chlorhydrique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide est de l'acide nitrique.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la totalité du minerai introduit dans le premier tambour est d'une granulométrie au-dessous de 0,84 mm, et au moins 2/3 du total ont une granulométrie de plus de 0,149 mm.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on broie le minerai alimentant le premier tambour à une finesse telle que pratiquement la totalité est d'une granulométrie inférieure à 3,2 mm, et un maximum de 10 % est plus petit que 0,074 mm.



6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on sépare les particules fines du liquide de suspension par décantation.

5 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le minerai est introduit dans le premier tambour par un distributeur mécanique positif et il est humidifié dans ce distributeur avec la solution acide épuisée.

10 8. Procédé de traitement d'une solution aqueuse acide diluée contenant de l'apatite en dissolution, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à ajouter à cette solution une suspension aqueuse diluée dont le pH est d'environ 6 et dont les  
15 matières solides sont principalement des phosphates de calcium, en une proportion suffisante pour amener le pH de la solution acide à environ 3 ; à séparer le précipité qui se forme ; à laver et à sécher ce précipité pour obtenir des phosphates de calcium  
pauvres en contaminants ; à traiter la liqueur du précipité par de la chaux en une quantité suffisante pour porter son pH à 6 environ ; et à ajouter cette suspension à une nouvelle quantité de la solution acide.

20 9. Procédé de traitement d'un minerai contenant de l'apatite, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement: à introduire le minerai et une solution aqueuse diluée d'un acide minéral dont le sel calcique est soluble dans l'eau dans une première extrémité d'un tambour qui tourne lentement et qui est légèrement incliné par rapport à l'horizontale ; à soutirer de la  
25 seconde extrémité du tambour des particules grossières qui comprennent le minerai moins les matières minérales dissoutes par l'acide dans le tambour et les particules fines ; à soutirer de la première extrémité du tambour l'acide épuisé qui contient  
30 des phosphates dissous, des solutions colloïdales de silicates et des matières solides en particules fines ; à séparer l'acide épuisé et les phosphates dissous des particules et de la solution colloïdale ; à introduire les grosses particules et les fines particules séparées dans la première extrémité d'un second tambour  
35 qui tourne lentement et qui est légèrement incliné par rapport à l'horizontale ; à introduire dans la seconde extrémité de ce tambour du même acide mais en une concentration plus forte ; à faire progresser l'acide fort et les particules grossières à contre-courant à travers le second tambour ; à soutirer l'acide fort épuisé de  
40 la première extrémité du second tambour ensemble avec les phos-

phates dissous et quelques particules fines ; à séparer ces particules fines de l'acide plus fort épuisé et à combiner l'acide fort épuisé et les phosphates dissous avec l'acide dilué épuisé avant de débarrasser ce dernier de la solution colloïdale.

- 5 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on augmente le pH des phosphates dissous après l'enlèvement de la solution colloïdale jusqu'à précipitation du phosphate dicalcique, cette augmentation étant effectuée à l'aide d'une base soluble dans l'eau en obligeant cette dernière à s'écouler à  
10 contre-courant par rapport aux phosphates dissous, le mélange étant doucement agité au cours de cette addition.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on augmente le pH des phosphates dissous jusqu'à la précipitation du phosphate dicalcique.

- 15 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il consiste à refouler de l'eau à contre-courant à travers le précipité de phosphate dicalcique en vue d'éliminer les petits cristaux dicalciques du produit, à séparer les petits cristaux dicalciques de l'eau et à introduire ces cristaux dans l'acide  
20 fort épuisé avant de le débarrasser des particules fines, ce qui permet d'élever le pH de l'acide fort jusqu'à la précipitation des impuretés dissoutes.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le phosphate dicalcique en particules fines élève le pH de  
25 l'acide fort à environ 1.

14. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il consiste à séparer le précipité de phosphate dicalcique de la liqueur-mère, à introduire dans la liqueur-mère une solution égale dudit acide minéral avant la même normalité que la liqueur-  
30 mère et à ajouter à ce mélange de l'acide sulfurique concentré de manière à rapidement et intimement combiner l'acide sulfurique avec le mélange, ce qui contribue à la production de gypse et d'une quantité supplémentaire dudit acide minéral.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on recycle à peu près la moitié de l'acide minéral produit vers  
35 le second tambour et on ajoute le reste à la liqueur-mère.

16. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on sépare le phosphate dicalcique de la liqueur-mère, on ajoute à la liqueur-mère la forme acide de ladite liqueur et on in-  
40 corpore, à la liqueur-mère ainsi diluée, une solution de  $H_2SO_4$ ,

BAD ORIGINAL

ces stades d'addition et de mélange étant effectués en des quantités, à des débits et à des températures suffisants pour obtenir des cristaux de gypse aciculaires mesurant d'environ 100 à 200 microns.

5 17. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la séparation des solutions colloïdales consiste à faire passer ces solutions et la liqueur fertile à travers un milieu filtrant de gypse.

10 18. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, pour précipiter les impuretés, on ajoute à la liqueur fertile 0,5 % de fines de gypse.

15 19. Procédé de récupération d'un composé de phosphate de calcium de qualité alimentaire à partir de minerais non enrichis contenant de l'apatite, lesdits minerais étant considérés comme pauvres et contenant une proportion aussi faible que 5 % de  $P_2O_5$ , ledit procédé consistant à dissoudre le phosphate du minerai non enrichi en deux stades séparés à l'aide de deux solutions acides ayant des forces différentes, à réunir les deux solutions acides épuisées pour former une liqueur fertile, à précipiter et à éli-  
20 miner les impuretés de la liqueur fertile jusqu'à précipitation du phosphate dicalcique, caractérisé en ce que, pour précipiter les impuretés, on refoule de l'eau à contre-courant à travers le précipité du phosphate dicalcique de manière à le débarrasser des petits cristaux dicalciques, on sépare de cette eau les petits  
25 cristaux dicalciques, on introduit ces cristaux dans l'acide épuisé plus fort avant d'enlever les impuretés de ce dernier et on élève ainsi le pH de la liqueur fertile jusqu'à la précipitation des impuretés.

30 20. Procédé de récupération d'un composé de phosphate de calcium de qualité alimentaire à partir de minerais non enrichis contenant de l'apatite, lesdits minerais étant considérés comme pauvres et contenant une proportion aussi faible que 5 % de  $P_2O_5$ , ledit procédé consistant à dissoudre le phosphate du minerai non enrichi en deux stades séparés à l'aide de deux solutions acides  
35 ayant des forces différentes, à réunir les deux solutions acides épuisées pour former une liqueur fertile, à précipiter et à éliminer des impuretés de la liqueur fertile, et ensuite à accroître son pH jusqu'à précipitation du phosphate dicalcique et à traiter le phosphate pour former du gypse, caractérisé en ce qu'on sépare le précipité de phosph-  
40 ate dicalcique ainsi formé de la liqueur-mère, on introduit dans la

BAD ORIGINAL

liqueur-mère une solution égale de l'acide minéral ayant la même normalité que la liqueur-mère et on ajoute à ce mélange de l'acide sulfurique concentré de manière à mélanger rapidement et intimement ce produit avec l'acide sulfurique, de façon à obtenir du gypse et une quantité supplémentaire d'acide minéral.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'on recycle environ la moitié de l'acide minéral ainsi produit à l'un des deux stades pour former celle des deux solutions acides qui est la plus forte et on ajoute le restant de l'acide minéral produit à la liqueur-mère.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'on utilise l'acide minéral, qu'on introduit dans la liqueur-mère, ayant une force suffisante et en un volume suffisant pour former un tourteau de filtrage dont la teneur en humidité ne dépasse pas environ 40 %.

23. Procédé de récupération d'un composé de phosphate de calcium de qualité alimentaire à partir de minerais non enrichis contenant de l'apatite, lesdits minerais étant considérés comme pauvres et contenant une proportion aussi faible que 5 % de  $P_2O_5$ , ledit procédé consistant à dissoudre le phosphate du minerai non enrichi en deux stades séparés à l'aide de deux solutions acides ayant des forces différentes, à réunir les deux solutions acides épuisées pour former une liqueur fertile, à précipiter et éliminer les impuretés de la liqueur fertile, à augmenter le pH de cette liqueur jusqu'à précipitation du phosphate dicalcique et à traiter ce phosphate pour former du gypse, caractérisé en ce qu'on sépare le phosphate dicalcique ainsi précipité de la liqueur-mère, et on mélange avec cette liqueur-mère diluée une solution d'acide sulfurique, ces opérations d'addition et de mélange comportant l'utilisation de proportions, de débits et de températures permettant de former des cristaux aciculaires de gypse, les dimensions de chaque cristal étant de 100 à 200 microns.

24. Procédé de récupération d'un composé de phosphate de calcium de qualité alimentaire à partir d'un minerai pauvre, non enrichi, contenant de l'apatite (teneur en  $P_2O_5$  aussi faible que 5 %), ce procédé consistant à dissoudre le phosphate du minerai non enrichi en deux stades séparés à l'aide de deux solutions acides ayant des forces différentes, à réunir les deux solutions épuisées pour former une liqueur fertile, à précipiter et à éliminer les impuretés de cette liqueur et à augmenter ensuite le pH

de la liqueur fertile jusqu'à la précipitation du phosphate dicalcique, caractérisé en ce que, pour précipiter les impuretés, on ajoute à la liqueur fertile 0,5 % de fines de gypse.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que, pour ajouter les fines de gypse, on forme la plus forte des deux solutions acides en séparant le phosphate dicalcique précipité de la liqueur-mère, on fait réagir ce produit avec de l'acide sulfurique concentré pour former l'acide plus fort et du gypse, et ultérieurement on sépare de l'acide fort et du gypse tous les ingrédients à l'exception des fines de gypse et on les recycle vers l'un des deux stades précités.

26. Procédé de récupération d'un composé de calcium de qualité alimentaire à partir d'un minerai pauvre, non enrichi contenant de l'apatite à une teneur aussi faible que 5 % en  $P_2O_5$ , consistant à dissoudre le phosphate du minerai en deux stades séparés à l'aide de deux solutions acides ayant des forces différentes, à réunir les deux solutions acides épuisées pour former une liqueur fertile, à précipiter et à enlever les impuretés de la liqueur fertile et ensuite à augmenter son pH jusqu'à précipitation de phosphate dicalcique, caractérisé en ce que, pour séparer le précipité de phosphate dicalcique de la liqueur-mère, on transfère les deux produits dans une cuve de décantation sans aucune augmentation supplémentaire du pH des précipités ou de la liqueur-mère.

27. Procédé d'élimination de solutions colloïdales de silice à partir d'un solvant, caractérisé en ce qu'on fait passer la solution colloïdale à travers un milieu filtrant de gypse.

28. Procédé de précipitation d'impuretés de la solution d'un acide minéral, caractérisé en ce qu'on ajoute à cette solution 0,5 % de fines de gypse.

29. Procédé de production de gypse très pur sous forme de cristaux aciculaires mesurant de 100 à 200 microns, caractérisé en ce qu'on mélange de l'acide sulfurique concentré avec une solution de  $CaCl_2$  et, avant cette addition, on dilue la solution avec une quantité d'acide chlorhydrique dont la force, le volume et le débit d'introduction sont suffisants pour produire, pendant le mélange, un tourteau de gypse qui ne contienne pas plus de 40 % d'humidité.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que l'acide chlorhydrique servant à diluer la solution de  $CaCl_2$

présente une force et un volume sensiblement égaux à ceux du  $\text{CaCl}_2$ .

31. Cristalliseur pour précipitation de sels métalliques d'un acide minéral, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement une cuve ; une conduite montée en rotation suivant l'axe de la cuve, une extrémité de cette conduite comportant une entrée pour une base soluble dans l'eau, alors que l'autre extrémité de la conduite comprend au moins deux branches dirigées vers l'extérieur depuis ledit axe, chaque branche comportant au moins une ouverture pour introduire la base dans la cuve ; des moyens pour introduire l'acide concentriquement le long de la conduite et extérieurement à cette dernière depuis l'extrémité, reliée à une source, de la conduite jusqu'à un emplacement proche des deux branches ; et des moyens pour faire tourner la conduite par rapport à la cuve et au distributeur.

32. Cristalliseur selon la revendication 31, caractérisé en ce que le distributeur comprend un tube monté concentriquement autour de la conduite.

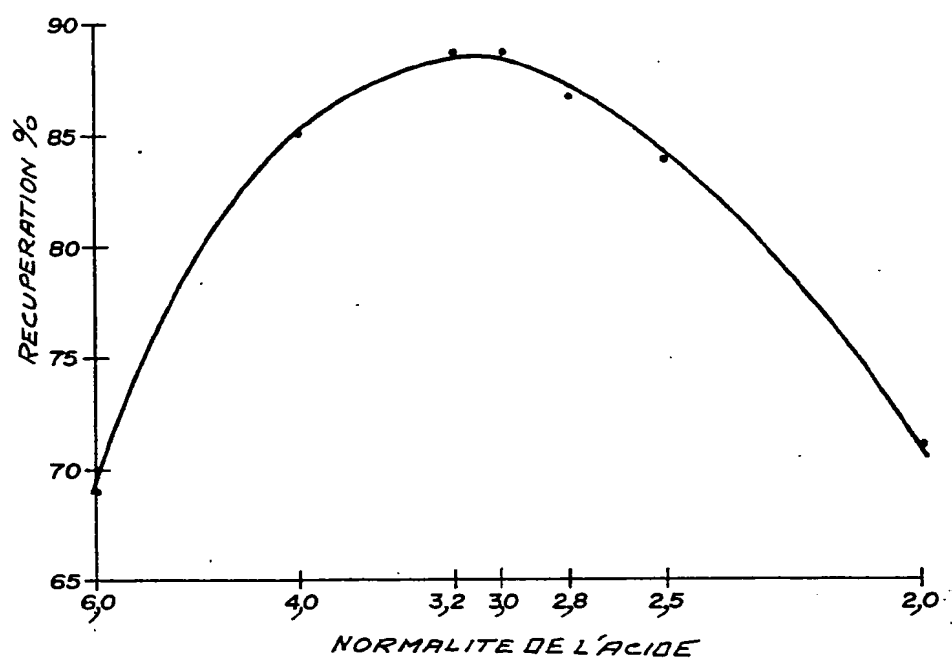


Fig. I

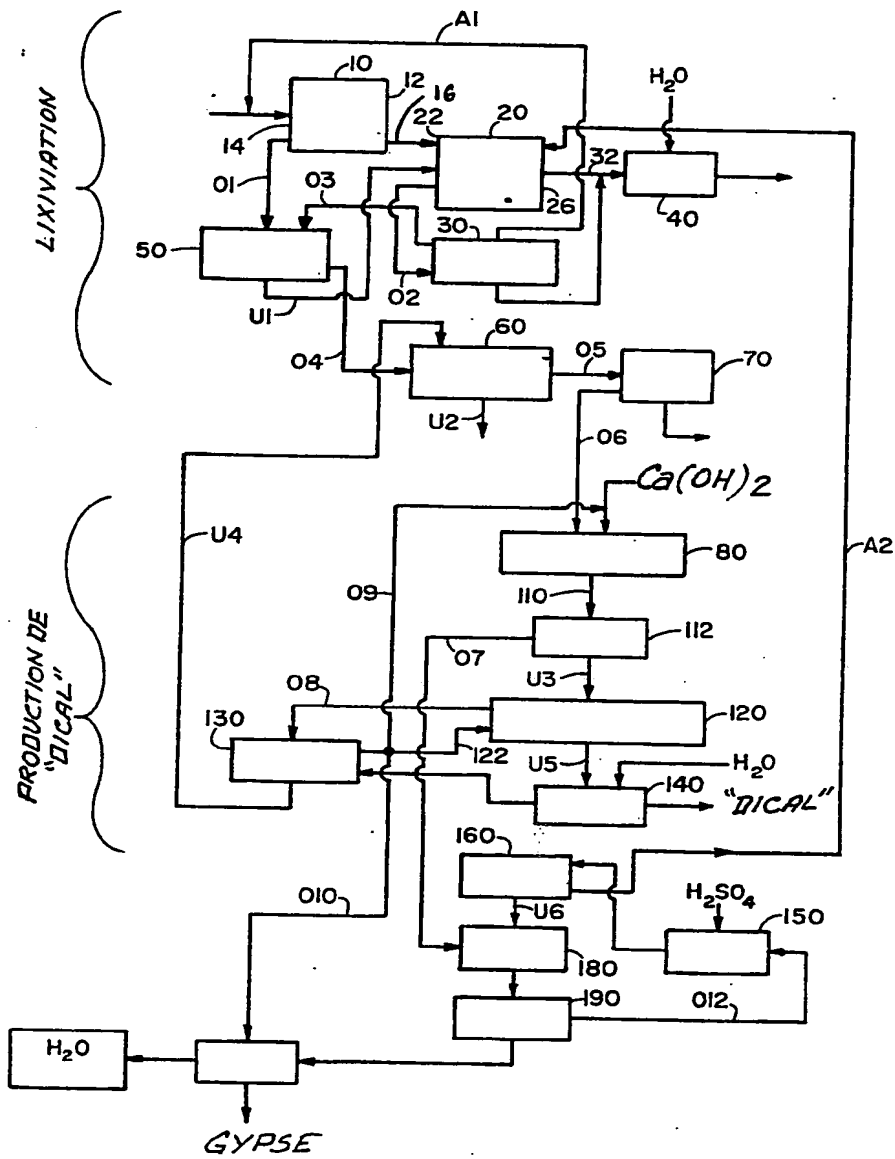


Fig. 2



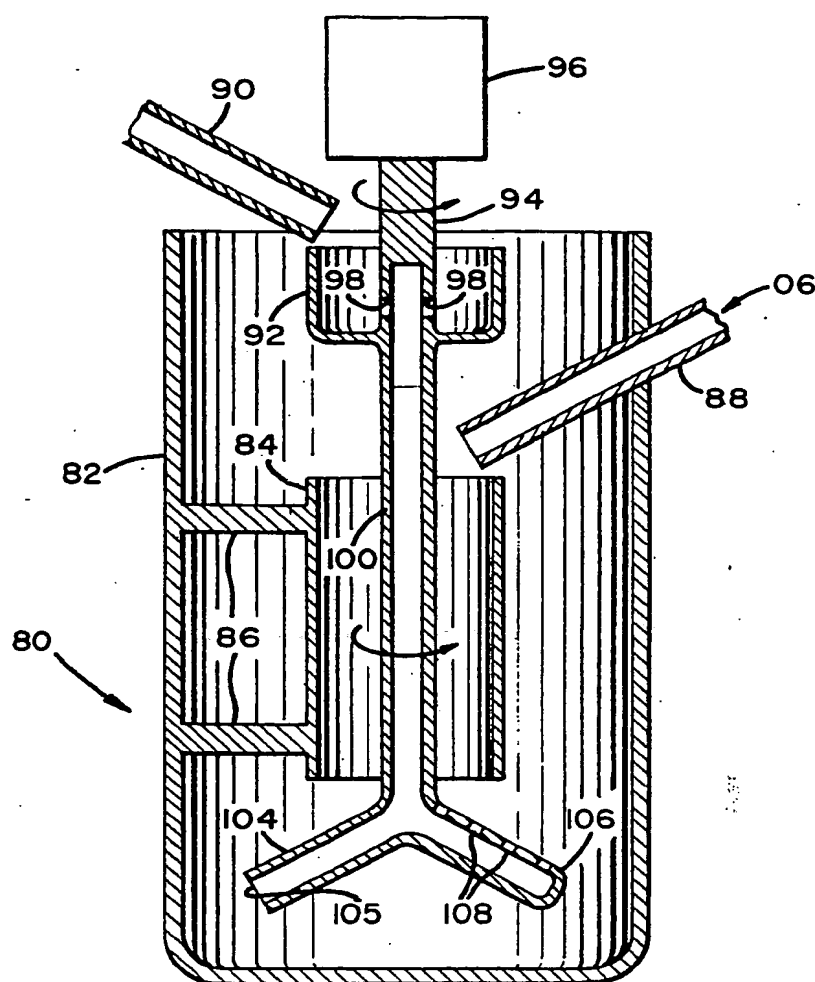


Fig. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**